Physik

Über unipolare Leitung.

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der philosophischen
Doktorwürde der Philosophischen und
Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Westfälischen Wilhelms - Universität
zu Münster i. W.

vorgelegt von

Theodor Sieger
aus Annen i. W.

Tag der mündlichen Prüfung: 12. November 1928.
Dekan: Herr Prof. Dr. Münscher.
Referent: Herr Prof .Dr. G. C. Schmidt.

1925

Physik

Über unipolare Leitung.

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der philosophischen
Doktorwürde der Philosophischen und
Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Westfälischen Wilhelms - Universität
zu Münster i. W.

vorgelegt von

Theodor Sieger
aus Annen i. W.

Tag der mündlichen Prüfung: 12. November 1928.
Dekan: Herr Prof. Dr. Münscher.
Referent: Herr Prof. Dr. G. C. Schmidt.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen lieben Eltern!

I. Einleitung.

Die vorliegende Abhandlung bildet die Fortsetzung der aus dem hiesigen Institut hervorgegangenen Arbeiten über denselben Gegenstand von F. Trey (1) und H. Lüke (2). Während die meisten Forscher auf diesem Gebiete sich fast ausschließlich auf die Untersuchung von in der Natur vorkommenden Kristalldetektoren beschränkt haben, hat Trey als erster systematisch auf chemischem Wege dargestellte Präparate untersucht. Er konnte nachweisen, daß man zwei Klassen von unipolaren Leitern zu unterscheiden habe, nämlich erstens Elektrolyte und zweitens elektronisch leitende Substanzen. Zu der ersten Klasse gehörten z. B. AgJ, Ag_2S, die beim Stromdurchgang deutliche Polarisation zeigten. Behufs Aufklärung des Wesens der Unipolarität kommen aber diese Stoffe nicht in Betracht. Eingehend ist von Trey das elektronisch leitende PbS untersucht worden. Das chemisch dargestellte und durch starken Druck zu einer Pastille zusammengepreßte Pulver zeigte keine Detektorwirkung; sobald es aber nach dem Pressen auf 100° bis 200° erhitzt wurde, trat dieselbe sehr ausgeprägt auf. Daß diese Wirkung sich nicht nur auf die Oberfläche beschränkt, ging aus Schabversuchen im Vakuum hervor. Trotzdem dicke Schichten entfernt wurden, blieben die Präparate wirksam. Trey konnte die sogenannte Schleifencharakteristik auf adhärierende Flüssigkeitsschichten zurückführen. Die eigentliche Detektorwirkung war aber

unabhängig von der adhärierenden Luft- bezw. Wasserschicht. Unter Zugrundelegung von Versuchen von Thieme — Mischkristalle z. B. von Cu und Ag sollten starke Detektoren sein — spricht Trey die Vermutung aus, daß die Erscheinungen sich auf Modifikationsänderungen zurückführen lassen. Hier setzt Lüke ein; er weist zunächst nach, daß die Versuche von Thieme nicht richtig sind; damit, und aus anderen Gründen fällt die Erklärung von Trey. Lüke zeigt, daß chemisch hergestelltes PbS auch ohne Erhitzen ein Detektor wird, wenn man es bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum preßt, während das an Luft unter den gleichen Bedingungen gepreßte diese Eigenschaft nicht zeigt. Er erklärt diese Erscheinungen folgendermaßen: Die chemisch hergestellten Pulver enthalten außerordentlich viel Feuchtigkeit. Man muß daher annehmen, daß die einzelnen Kriställchen von einer Luft- und Wasserhaut umgeben sind, welche die Berührung verhindert, so daß sie nur an einzelnen Stellen direkt aneinander haften. Durch Erwärmen werden diese adsorbierten Schichten vertrieben und tritt infolge der thermischen Bewegung der Moleküle eine viel innigere Berührung ein, die Pulver sintern zusammen. Wegen der schlechten Leitfähigkeit des feuchten Pulvers muß man, um überhaupt einen Strom zu erhalten, den Kontakt sehr innig machen; hierdurch leidet aber die Unipolarität und wird eventuell sogar Nichtunipolarität vorgetäuscht. Wird die adhärierende Wasserschicht durch Erwärmen oder durch Wegpumpen entfernt, so ist die Leitfähigkeit viel größer, und ist infolgedessen auch die Unipolarität leicht festzustellen. Trey hat gefunden, daß bei dem chemisch hergestellten und darauf erwärmten Bleisulfid der Strom stets größer ist, wenn die Spitze negativ ist. Lüke hat dies bestätigt. Bei dem sublimierten PbS ist die bevorzugte Stromrichtung die umgekehrte. Lüke führt dies darauf zurück, daß bei dem sublimierten Präparat die Oberfläche aus kleinen Spitzen besteht und daß die Elektrizität stets leicht aus den Spitzen dringt. Ungefähr gleichzeitig mit dieser Arbeit erschien eine Abhandlung von A. Schleede und H. Buggisch (3), die sich ebenfalls mit der Detektorwirkung bei Bleisulfid (natürliche Kristalle, gefälltes und sublimiertes Präparat) beschäftigt hatten. Sie glaubten die Detektorwirkung auf einen Ueberschuß an Schwefel zurückführen zu können. Die Versuchsergebnisse zwischen

Lüke und Schleede und Buggisch stimmen im allgemeinen überein, nur z. B. in Bezug auf die Stromrichtung des bevorzugten Stromes bei dem sublimierten Präparat widersprechen sie sich. P. Collet (4) und Pélabon (5) führen ebenfalls die Detektorwirkung auf die Schwefelschicht, die sich auf der Oberfläche der Kristalle befinden soll, zurück. Um einen Detektor zu erzeugen, soll es genügen, sehr feinen Staub eines Dielektrikums auf der Oberfläche des Leiters lagern zu lassen und diesem Aggregat in der üblichen Weise eine Spitze gegenüberzustellen.

Schließlich sei noch eine vor kurzem erschienene Mitteilung von G. Reißaus (6) erwähnt; er stellt das Gesetz auf, daß der Elektronenstrom stets von der Spitze zur Fläche eines Detektorsystems fließt. Die metallische Spitze und der Kristall können aber ihre Stelle vertauschen, wenn der Kristall Risse hat; denn ein Riß ist stets von einer Anzahl von Kristallecken begrenzt.

Die vorliegende Arbeit sollte zunächst die Unstimmigkeiten zwischen Lüke und Schleede und Buggisch und dann durch weitere Versuche das ganze Detektorproblem klären.

II. Die Versuchsanordnung.

Die Versuchsanordnung war dieselbe wie bei Lüke. In dem Kreise befand sich eine E. M. K., die ich zwischen 0,1—1 Volt variierte, ein Galvanometer von der Empfindlichkeit $5{,}4 \cdot 10^{-6}$ pro Skalenteil mit Nebenschlüssen und die Detektoranordnung. Bei diesen kleinen Strömen kann man einigermaßen sicher sein, daß die Joule'sche Wärme keine wesentliche Rolle spielt und die Resultate fälscht. Die Detektorapparatur war elastisch aufgehängt, um die störenden Stöße und Erschütterungen zu dämpfen. Der Kontakt wurde stets so lose als möglich gemacht. Untersucht wurden nur elektronisch leitende Substanzen; diese wurden von mir aus den reinsten Präparaten von Kahlbaum hergestellt.

III. Die Versuche.

1. Cadmiumoxyd und Zinkoxyd besitzen nach W. Meyer (7) metallische Leitfähigkeit. Zur Darstellung wurde Cadmiumsulfat mehrere Male umkristallisiert; aus der verdünnten Lösung wurde mit Ammoniak das Hydroxyd gefällt und mit doppelt destilliertem Wasser gewaschen. Nach Filtration wurde es in einem Trockenschrank vorgetrocknet und dann in einem elektrischen Ofen, dessen Temperatur mit einem Thermoelement gemessen wurde, zum dunkelbraunen Oxyd verglüht. Dieses Pulver wurde mittelst Handpresse in fein gesäuberte Messinghülsen gepreßt. In den Gleichstromkreis mit der Platinspitze eingeschaltet und untersucht ergab sich, daß Pt (—) stets größer war als Pt (+),[1]) allerdings nicht in dem Maße wie ausgesprochene Detektoren z. B. PbS. Im Durchschnitt ergab sich bei einer angelegten Spannung von 1 Volt — wegen der geringen Leitfähigkeit mußte die Spannung gesteigert werden — ein Skalenunterschied von ungefähr 10 bis 15 Skt. Nach Erwärmung dieser Pastille auf 200° bestand auch dann noch ein Unterschied von 5—10 Skt., doch gab es jetzt auch Stellen, an denen Pt (—) = Pt (+) war. Trotz wiederholter Erwärmung verschiedener Präparate bis zu Temperaturen von 500° C konnte eine bessere Detektorwirkung nicht erzielt werden. Zur Kontrolle wurde ein solches Präparat in einen Empfangsapparat geschaltet, zum Hörempfang war es jedoch nicht brauchbar.

Zinkoxyd, das ebenfalls rein hergestellt war, mußte seiner schlechten Leitfähigkeit wegen — bei 2 Volt keine Ausschläge — fallen gelassen werden.

2. Kupferjodür.

Wie aus den Untersuchungen von C. Tubandt (8) und W. Meyer hervorgeht, ist CuJ bei gewöhnlicher Temperatur ein reiner Elektronenleiter. Zur Untersuchung gelangte reines CuJ von Kahlbaum.

[1]) Ich benutze diese Bezeichnung wie Trey und Lüke; es bedeutet also Pt (+), daß die Platinspitze mit dem positiven Pol der Batterie verbunden war.

Um sicher zu sein, daß das Präparat kein überschüssiges Jod enthielt, wurde es bei etwa 500° C in reinem, trockenem Stickstoffstrom erhitzt; es nahm danach eine fast weiße Farbe an. Die Präparate, die ich nach dem Pressen nicht gleich verwandte, wurden in trockenen, mit Stickstoff gefüllten Glasröhren aufbewahrt. Die Untersuchung wurde möglichst beschleunigt, um ein Zersetzen des Präparates zu verhindern; denn bereits nach einer Stunde konnte man deutlich eine bräunliche Zersetzungsschicht auf der Oberseite der gepreßten Pastille erkennen. Bei der Untersuchung des reinen CuJ zeigte sich, daß die Detektorwirkung von der Natur der Metallspitze in hohem Maße abhängt. Bei einer Nickelspitze ging der Strom CuJ → Ni fast ungehindert durch; dagegen bei Umschaltung der Wippe war der Ausschlag am Galvanometer fast Null. In den meisten Fällen war letzterer überhaupt ganz verschwunden, so daß man von einer reinen Ventilwirkung sprechen konnte. Eine Manganinspitze zeigte dasselbe Ergebnis; die Ausschläge blieben konstant. Auch wenn das Präparat an der Luft sich oberflächlich zersetzt hatte. war noch deutlich Detektorwirkung festzustellen. Nach stundenlangem Stehen an der Luft wurde aber die Unipolarität allmählich vernichtet, da das Präparat sich mit einer isolierenden Schicht überzog. Mit Platinspitze ist dagegen Pt (+) größer als Pt (—). Es konnte keine Stelle gefunden werden, bei der sich das Vorzeichen umkehrte. Eine große Anzahl von Versuchen wurden noch mit Spitzen aus Silber, Kupfer, Manganin und anderen Metallen gemacht, ferner nach Zusatz von Jod zu dem Kupferjodür, wobei die Leitfähigkeit, wie das bereits Bädeker (9) bewiesen hat, stark zunahm. Ich übergehe diese, da sie zu keinem einfachen Ergebnis geführt haben. Dies ist bei der Zersetzlichkeit dieses Stoffes nicht verwunderlich. Das sich ausscheidende Jod bildet eine isolierende Schicht oder greift die Metallspitze z. B. Silber und Manganin an, sodaß wir in dem Detektorkreise dann noch AgJ haben. Hierdurch werden aber die Verhältnisse so unübersichtlich, daß sie zur Aufklärung des Detektorproblems nicht herangezogen werden können.

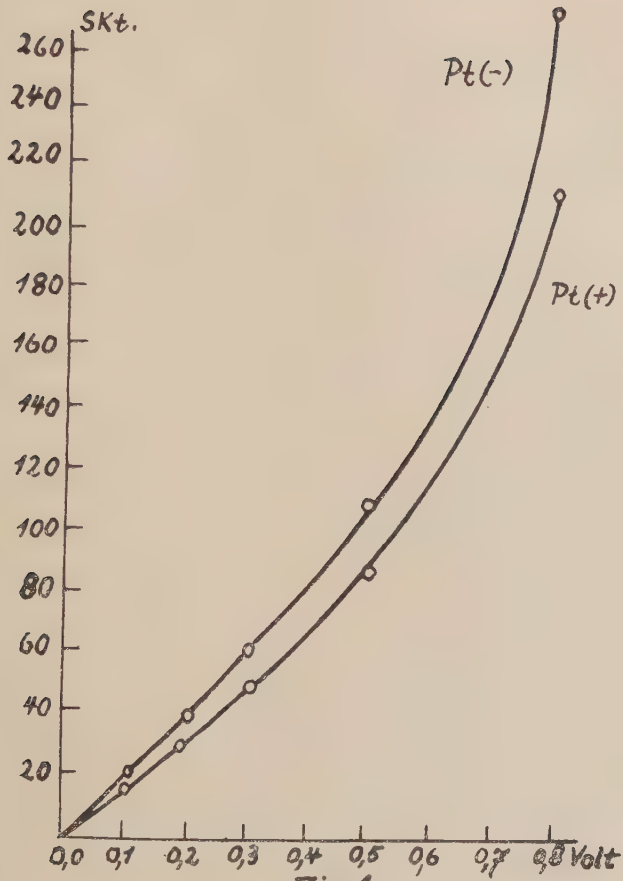
3. Tellur.

Die Darstellung geschah nach dem Verfahren von E. Cohen und J. F. Kröner (10). Als Ausgangsmaterial diente reinste Tellursäure von Kahlbaum, die in zweimal destilliertem Wasser kalt aufgelöst war. Nach Filtration durch ein hartes Filter wurde die Lösung mit SO_2 versetzt. Das ausgefällte Tellur war ein schönes schwarzes Pulver ohne kristallischen Charakter. Getrocknet wurde im Vakuumexsikkator über konzentrierter Schwefelsäure. Es wurde in Messinghülsen gepreßt und in den Detektorkreis eingeschaltet. Der Widerstand war sehr groß und war eine Gleichrichterwirkung nicht zu beobachten. Das Präparat wurde nun im elektrischen Ofen im Stickstoffstrom erwärmt und nach der Abkühlung wieder untersucht. Die Detektorwirkung trat nach sechsstündiger Erwärmung bei 120° deutlich in Erscheinung und war bei geeignetem Kontakt der Strom größer, wenn die Platinspitze negativ war. Auch nach einer Erwärmung auf 350° war die Unipolarität geblieben.

Aus diesen Versuchen geht somit hervor, daß sich Tellurpulver genau wie das auf chemischem Wege hergestellte PbS-Pulver verhält. Bei niederer Temperatur dargestellt und getrocknet, zeigt es keine Unipolarität. Erhitzt tritt die Detektorwirkung sofort auf und zwar ist Pt (—) größer Pt (+).

Die Figur 1 gibt eine Beobachtungsreihe wieder. Das Tellur wurde darauf geschmolzen. Jetzt zeigte es keine Spur von Detektorwirkung, trotzdem die Leitfähigkeit sehr gut war.

Ich habe auch Tellur nach dem Verfahren von E. Cohen und J. F. Kröner durch Reduktion mittels Hydrazinhydrat bei tiefer Temperatur hergestellt. Dasselbe isolierte vollkommen, selbst bei 220 Volt; bei höherer Temperatur zersetzte es sich unter Detonation. Wahrscheinlich liegt hier gar kein metallisches Tellur vor, sondern ein Nitrid. Zu Gunsten dieser Auffassung spricht auch das kleine spezifische Gewicht von ca. 3,5, während das auf anderem Wege dargestellte ein spezifisches Gewicht von über 6,0 hat.


SKt.
260
240
220
200
180
160
140
120
100
80
60
40
20
Pt(-)
Pt(+)
0,0
0,1
0,2
0,3
0,4
0,5
0,6
0,7
0,8
Volt
Fig. 1.

4. Bleisulfid.

Ich habe in der Einleitung bereits darauf hingewiesen, daß nach Schleede und Buggisch die Unipolarität bei Bleisulfid durch überschüssigen Schwefel hervorgerufen sein soll. Um zu prüfen, ob dies tatsächlich der Fall ist und reines PbS keine Detektorwirkung zeigt, verfuhr ich folgendermaßen: Auf chemischem Wege hergestelltes PbS wurde in eine Messinghülse bei Zimmertemperatur gepreßt. Es zeigte keine Unipolarität. Dieses Präparat wurde mit in Schwefelkohlenstoff gelösten Schwefel durchtränkt und dann bei wenig gesteigerter Temperatur (50°) getrocknet. Die Galvanometerausschläge blieben in beiden Richtungen gleich groß. Diese Versuche habe ich mit wechselndem Schwefelgehalt öfters wiederholt, aber ohne einen Unterschied des Stromes in den beiden Richtungen zu erhalten. Sobald man das Präparat aber auf 100° bis 200° erwärmte, trat sofort die Detektorwirkung wieder auf, aber unabhängig davon, ob Schwefel vorhanden war oder nicht, ein Beweis, daß der Schwefel hierbei keine Rolle spielt. Man könnte annehmen, daß überschüssiger Schwefel von der Darstellung her in dem Präparat vorhanden war. Um ihn zu entfernen, wurde das getrocknete PbS-Pulver längere Zeit mit CS_2 digeriert und dann getrocknet. Nachdem es zu einer Pastille gepreßt war, zeigte es wie das Ausgangsmaterial keine Detektorwirkung; sobald es aber erwärmt wurde, trat die Wirkung sofort wieder auf. Daß überschüssiger Schwefel keine Rolle hierbei spielt, beweisen nach meiner Meinung auch meine Versuche mit sublimiertem PbS. Beim Erhitzen im Vakuum muß doch der Schwefel entweichen, er wird sich an den kältesten Teilen des Rohres niederschlagen, während PbS sich an verhältnismäßig sehr heißen Stellen absetzt. Tatsächlich aber zeigen alle sublimierten Teile die Detektorwirkung.

Es wurde sodann PbS in sublimiertem Zustande untersucht. PbS-Pulver von Kahlbaum, das keine Detektorwirkung aufwies, wurde in ein Tonrohr gebracht, das in einem elektrischen Ofen auf 1200° erhitzt werden konnte.[1]) Vor der Erwärmung wurde bis zu einem Druck von ungefähr 10^{-4} mm evakuiert, dann allmählich

[1]) Für die Ausführung der Sublimation spreche ich Herrn Dr. F. Durau an dieser Stelle meinen besten Dank aus.

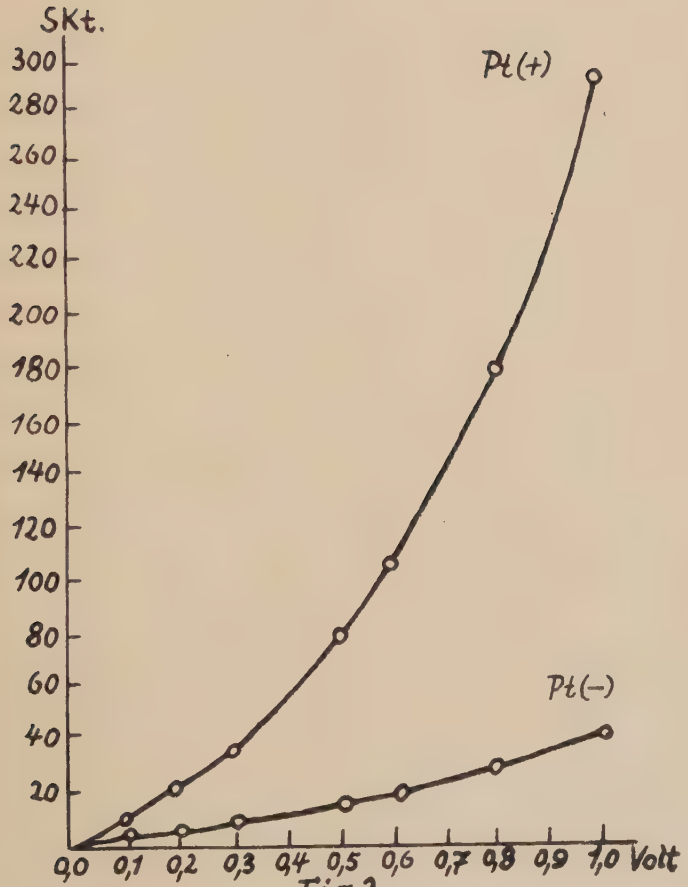

SKt.
300
280
260
240
220
200
180
160
140
120
100
80
60
40
20
Pt(+)
Pt(−)
0,0 0,1 0,2 0,3 0,4 0,5 0,6 0,7 0,8 0,9 1,0 Volt

Fig. 2.

erhitzt. Der herausragende Teil des Rohres wurde ständig gekühlt. Bei etwa 500° blieb das Vakuum, das mit einem Mc. Leod gemessen wurde, ungefähr konstant. Oberhalb dieser Temperatur machte sich bereits eine ziemliche Gasentwicklung bemerkbar, die sich bis 700° außerordentlich schnell steigerte, sodaß die fortdauernd arbeitenden Pumpen — rotierende Kapselpumpe und Diffusionspumpe — die abgegebenen Gase nicht schnell genug wegschaffen konnten. Erst nach längerem Pumpen wurde wieder das hohe Vakuum erreicht. Es enthält somit tatsächlich das PbS enorme Mengen von Gasen, die erst bei höherer Temperatur abgegeben werden. Bei dem Schmelzpunkte des PbS, etwa 1112° C, zeigte der Mc. Leod 0,066 mm Druck. bei 1200° etwa 0,058 mm. Bei dieser Temperatur ging die Sublimation leicht vonstatten. Die Abkühlung geschah sehr langsam.

Das Tonrohr wurde dann zerschlagen, das sublimierte Präparat vorsichtig losgelöst und das untere vom oberen getrennt behandelt. Es hatten sich schöne Kristalle in zusammenhängender Form gebildet. Das rein sublimierte PbS war ein bedeutend besserer Leiter als das chemisch hergestellte und konnte der Kontakt daher stets sehr lose gemacht werden. Es zeigte an allen Stellen ausgesprochene Unipolarität, an manchen Stellen konnte ich direkte Ventilwirkung feststellen, wie die Figur 2 zeigt.

Ein Unterschied zwischen dem oberen und unteren Präparat war nicht festzustellen. Obwohl das ganze Kristallagglomerat auch in seinen Teilen abgetastet wurde, stets verlief der größere Strom in Richtung Pt (+) → PbS. Nachdem das sublimierte PbS, in einer Hülse gepreßt, eine Stunde auf 150° erwärmt worden war. blieb die unipolare Leitung bestehen: es war wie bei dem nicht erwärmten Präparat immer noch Pt (+) größer als Pt (—), aber der Unterschied in den beiden Stromrichtungen trat nicht mehr so deutlich hervor wie bei dem unerwärmten Kristall; an keiner Stelle konnte eine Ventilwirkung festgestellt werden. Daß auch bei diesem Versuche die Detektorwirkung nicht auf eine Polarisation innerhalb einer adhärierenden Feuchtigkeitsschicht zurückgeführt werden kann, zeigte ein Versuch, bei dem ein Kristall angefeuchtet wurde. Es war jetzt ausschließlich Pt (—) größer als Pt (+). Bei längerem

Stromdurchgang stieg aber die Skala allmählich an, also eine direkte Polarisation trat auf. Durch Trocknen dieses Präparates stellte sich dann das erste Ergebnis wieder ein. es war jetzt Pt (+) größer als Pt (—). Diese Resultate stehen mit denen von H. Lüke im besten Einklang. Der entgegengesetzte Befund von Schleede und Buggisch, nach denen bei dem sublimierten Präparat der Strom bei Pt (—) stets größer ist, vermag ich nicht zu erklären. Es wurde darauf PbS geschmolzen; die Detektorwirkung war wie bei dem geschmolzenen Tellur verschwunden.

Sodann wurde weiter geprüft, ob Bleisulfid-Bleisulfid einen Detektor gab. Als Material benutzte ich das von mir hergestellte sublimierte PbS, das zu einer Pastille zusammengepreßt war. Gegenüber stand die Spitze eines größeren Kristalles, ebenfalls aus dem sublimierten Material. Bei dieser Anordnung traten alle drei Fälle in Erscheinung, also PbS-Spitze $\gtrless$.

5. Wiederholung der Versuche von Pélabon.

Pélabon fand, wie in der Einleitung erwähnt, daß sich ein Detektor dadurch herstellen läßt, wenn auf eine leitende Platte Staub eines Nichtmetalles gebracht und dieser in der üblichen Weise einer Spitze gegenüber gestellt wird. Diese Versuche habe ich wiederholt und verschiedene Metalle mit einer Anzahl Nichtleiter als Dielektrikum zusammengestellt. Die zu diesem Zwecke angewandten Metalle Au, Pt, Ag, Cu, Ni, Cd, Pb, Fe wurden auf Hochglanz poliert, um jede Verunreinigung von vornherein auszuschalten. Zunächst wurden die Platten mit Jod- und Schwefeldämpfen überzogen. Es zeigte sich im Verlaufe der Untersuchung, daß gute Detektorwirkung dann auftrat, wenn eine Silberplatte mit Platin und Gold als Spitze zusammengebracht wurden. Der größere Strom verlief in Richtung Ag → Pt, Ag → Au, ein ähnliches Verhalten wie beim AgJ und Ag_2S (s. Trey). Es kann keinem Zweifel unterliegen, daß bei meinen Versuchen sich ebenfalls AgJ und Ag_2S gebildet hat. Bei allen übrigen Metallen konnte eine ausgesprochene Detektorwirkung nicht beobachtet werden; bei einer Anzahl organischer Substanzen — Kampfer, Naphtalin, Anthrazen,

Chinon, Menthol — war keine Unipolarität festzustellen, da die Substanzen vollkommen isolierten. Die Untersuchung erstreckte sich dann weiter auf Halogensalze — $HgCl_2$, $HgBr_2$, HgJ_2, ThCl, ThBr, ThJ —, die durch Sublimation auf die Unterlagen gebracht wurden. Gute Resultate ergaben sich bei Anwendung von HgJ_2. Es trat hier die sogenannte Brückenwirkung auf; wurde nämlich die Spitze positiv geschaltet, so war der Ausschlag groß, bei Umschaltung behielt er im ersten Augenblick diese Größe bei, sank aber dann sofort auf den Nullpunkt. Dieses Experiment konnte beliebig oft wiederholt werden. Offenbar hat sich hierbei eine Metallbrücke infolge Elektrolyse gebildet, die bei Stromumkehr zunächst erhalten bleibt und dann zerstört wird. Einen guten Gleichrichtereffekt erhält man mit über der Flamme getrocknetem Schiefer und lithographischem Schiefer, die in Form von feinem Staub auf die Metalle gebracht werden. Eine Untersuchung verschiedener Salze im trockenen Zustande führte zu keinem Resultat, weil die meisten von ihnen isolierten. Offenbar sind die Versuchsbedingungen bei Pélabon so verwickelt und unübersehbar, daß eine Weiterführung der Versuche sich zunächst nicht lohnt.

IV. Besprechung der Hypothesen, welche zur Erklärung der Detektoren aufgestellt worden sind.

Bevor ich dazu übergehe, zu prüfen, wie meine Versuche die bisher aufgestellten Detektorhypothesen bestätigen bzw. widerlegen, möchte ich zunächst kurz zusammenstellen, was nach meiner Meinung experimentell sichergestellt ist.

1. Eine Detektorwirkung tritt nur auf bei sehr ungleich großen Elektroden.

2. Wir haben es bei einer Detektorwirkung stets mit elektronisch leitenden Halbleitern zu tun. Reine Metalle zeigen keine Wirkung.

3. Auch reine kompakte Halbleiter zeigen keine Detektorwirkung (vergl. meine Versuche mit geschmolzenem Tellur und geschmolzenem Bleisulfid).

4. Eine Detektorwirkung tritt nur auf, wenn der Kristall durch Klüfte gespalten ist, oder wenn sich viele kleine Kriställchen verhältnismäßig lose, d. h. an einzelnen Stellen berühren (vergl. die Versuche mit gepreßten Pulvern). Bereits Weigel (11) ist zu dem Ergebnis gekommen, daß natürliche Kristalle nur dann die Detektorwirkung zeigen, wenn sie stark zerklüftet sind, was mit meinen Ergebnissen übereinstimmt. Es kommt somit nicht allein auf die stoffliche, chemische Zusammensetzung des Detektors an, sondern die Det.-Wirkung tritt erst dann auf, wenn Störungen in dem Aufbau vorhanden sind.

5. Die bevorzugte Stromrichtung ist stets eindeutig; bei dem auf niedriger Temperatur erwärmten, chemisch hergestellten Bleisulfid oder Tellur ist Pt (—) größer als Pt (+), bei den sublimierten Präparaten kehrt sich die Stromrichtung um.

Eine Theorie der Detektorwirkung ist von Schottky (12) gegeben worden. Er führt den Begriff der Uebergangsarbeit von Elektronen von einem Leiter in einen anderen ein. Diese Arbeit fällt verschieden in beiden Richtungen aus und hängt außerdem noch stark von der Spannung und dem Abstand beider Leiter voneinander ab. Bei einem PbS-Detektor denkt sich Schottky den Vorgang folgendermaßen: Die Spitze berührt nur die Schwefelatome, und diese verhindern das direkte Berühren mit der leitenden Komponente des Kristalles, den Pb-Atomen, oder die Spitze kommt hauptsächlich mit den Bleiatomen in Berührung. Der bevorzugte Strom kehrt sich um. Schließlich kann die Spitze sowohl mit Kationen als auch mit Anionen in Berührung kommen, dann erweist sich die Stelle als nicht gut ansprechend. Stransky (13) hat die Theorie von Schottky erweitert, indem er die Atomdeformationen heranzieht. Durch den Berührungsdruck, der bei geringer Auflagefläche sehr groß werden kann, gehen die heteropolaren Verbindungen durch die Deformation vorzugsweise des Anions in homöopolare über. Im homöopolaren Zustande sind aber geringere Kräfte zur Elektronenemission erforderlich als im heteropolaren. Also ist zur

Erziehung einer Ventilwirkung erstens eine heteropolare, leicht deformierbare Verbindung und zweitens ein hinreichender Aufladedruck nötig.

Meine Versuche stehen mit dieser Theorie nicht recht im Einklang: denn erstens tritt die Detektorwirkung nicht nur bei Verbindungen auf, sondern ebenso bei Elementen, z. B. Tellur, und zweitens ist die Detektorwirkung an die Störungen im Gefüge gebunden. Es ist doch nicht denkbar, daß bei dem geschmolzenen PbS die Spitze stets gleich viel Schwefel- und Bleiatome berührt, während sie bei dem gefällten stets die Schwefelatome und bei dem sublimiertem stets die Bleiatome trifft.

Auf das Gesetz von G. Reissaus braucht nicht näher eingegangen zu werden. Es ist klar, daß bei geschmolzenem Bleisulfid oder Tellur das Metall die Spitze ist; somit wäre hier eine Detektorwirkung zu erwarten, tatsächlich tritt sie aber nicht auf.

V. Ergebnisse.

1. Das elektronisch leitende Cadmiumoxyd zeigt geringe Detektorwirkung.

2. Bei Zinkoxyd konnte wegen der schlechten Leitfähigkeit keine sichere Det.-Wirkung beobachtet werden.

3. Das elektronisch leitende Kupferjodür zeigt Det.-Wirkung.

4. Das chemisch, bei niederer Temperatur hergestellte, getrocknete Tellur zeigt keine Det.-Wirkung. Zu einer Pastille gepreßt und dann auf 150°—200° erhitzt, tritt die Det.-Wirkung stark auf.

5. Geschmolzenes Tellur zeigt keine Detektorwirkung.

6. Das sublimierte Bleisulfid zeigt starke Det.-Wirkung, und zwar ist die Richtung des bevorzugten Stromes umgekehrt wie bei dem auf nassem Wege und bei niederer Temperatur hergestellt und getrocknetem PbS.

7. Geschmolzenes PbS zeigt keine Det.-Wirkung.

8. Es wurden die Versuche von Pélabon, nach denen ein Detektor entstehen soll, wenn Staub sich auf Metallen befindet und dem Metall in üblicher Weise eine Spitze gegenübersteht, wiederholt und erweitert. In den meisten Fällen (mit verschiedenartigem Staub) konnte keine Det.-Wirkung erzielt werden. Sie trat aber ausgeprägt auf bei Schieferstaub.

Diese Arbeit wurde im physikalischen Institut in Münster i. W. ausgeführt. Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Geheimrat Prof. Dr. G. C. Schmidt für die Anregung zu dieser Arbeit und für stets gewährten Rat bei der Ausführung herzlichst zu danken.

Literaturverzeichnis.

1. F. Trey, Phys. Zeitschr. 26, 849 (1925)
2. H. Lüke, Phys. Zeitschr. 28, 213 (1927)
3. A. Schleede u. H. Buggisch. Phys. Zeitschr. 28. 174 (1927)
4. P. Collet, Ann. de phys. 15, 356 (1921)
5. Pélabon, Phys. Berichte 8, 1064 (1927)
6. G. Reissaus, Phys. Zeitschr. 29, 223 (1928)
7. W. Meyer, Dissert.-Berlin 1926
8. C. Tubandt u. M. Haedicke. Zeitschr. f. anorg. u. allg Chemie 160, 297 (1927)
9. Bädeker, Annalen d. Phys. 29, 566 (1909)
10. E. Cohen u. J. F. Kröner. Zeitschr. f. phys. Chemie 82. 587 (1913)
11. O. Weigel. Neues Jahrbuch f. Mineralogie 21. 325 (1905)
12. Schottky, Zeitschr. f. Phys. 14, 99 (1923)
13. Stransky. Zeitschr. f. phys. Chemie 113. 140 (1924).

Lebenslauf.

Als Sohn des Lehrers Theodor Sieger und seiner Gemahlin Josefine geb. Klapdor wurde ich, Wilhelm Theodor Sieger, katholischer Konfession, am 20. März 1900 zu Annen-Rüdinghausen, Kreis Hörde, geboren. Nach Besuch der Volksschule absolvierte ich die Mittelschule in Annen, anschließend das Realgymnasium in Witten a. d. Ruhr, wo ich mir im Mai 1918 das Reifezeugnis erwarb, um der Einberufung zum Heeresdienste Folge zu leisten. Von Dezember 1918 bis Oktober 1923 arbeitete ich praktisch bei der Deutsch-Luxemburgischen Bergwerks- und Hütten-A.-G., Abtl. Dortmunder Union. Von Ostern 1924 bis Ostern 1926 studierte ich an der Technischen Hochschule in Hannover Maschinenwirtschaft, insbesondere Elektrotechnik. Seit S. S. 1926 studiere ich an der Westfälischen Wilhelms-Universität zu Münster i. W. Physik, Mathematik und Philosophie.

Meine Lehrer waren in Physik die Herren Professoren: Precht, Pröll, G. C. Schmidt, Kratzer, Szivessy; in Mathematik: Prange, Müller, von Sanden, König, Neder, Kamke, Schewior, Lindow; in Philosophie: Ettlinger, Koppelmann.

GEBR. LENSING
Verlagsanstalt G. m. b. H. Dortmund